

PCT/JP00/05738 #2^s

10/049875

日本国特許
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 12 SEP 2000

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 8月27日

JP00/05738

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第241186号

4

出願人
Applicant(s):

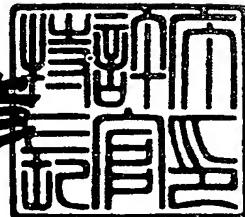
コマツ電子金属株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 5月19日

特許長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3036912

【書類名】 特許願

【整理番号】 AP990803

【提出日】 平成11年 8月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/205

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市四之宮 2612番地 コマツ電子金属株式会社内

【氏名】 小宮 聰

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市四之宮 2612番地 コマツ電子金属株式会社内

【氏名】 芳野 史朗

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市四之宮 2612番地 コマツ電子金属株式会社内

【氏名】 段畠 政善

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市四之宮 2612番地 コマツ電子金属株式会社内

【氏名】 林田 広一郎

【特許出願人】

【識別番号】 000184713

【氏名又は名称】 コマツ電子金属株式会社

【代理人】

【識別番号】 100106002

【弁理士】

【氏名又は名称】 正林 真之

特平11-241186

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 058975

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9816684

【プルーフの要否】 要



【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリコンウエハの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒素濃度が 5×10^{13} atoms/cm³から 1×10^{15} atoms/cm³の範囲内にある非酸化性熱処理用シリコンウエハ。

【請求項2】 窒素濃度が 5×10^{13} atoms/cm³から 4×10^{14} atoms/cm³の範囲内にある非酸化性熱処理用シリコンウエハ。

【請求項3】 水素熱処理用シリコンウエハである請求項1または2記載の熱処理用シリコンウエハ。

【請求項4】 チョクラルスキー法によりシリコン単結晶を引上げてシリコンインゴットを製造する方法において、

窒素をドーピングして、窒素濃度が 5×10^{13} atoms/cm³から 1×10^{15} atoms/cm³となる部分を形成する条件でシリコン単結晶を引上げてシリコンインゴットを製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えば水素雰囲気高温熱処理(水素熱処理という)等の非酸化性熱処理に適したシリコンウエハの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

チョクラルスキー法(以下、CZ法)により製造されたシリコンウエハ(CZ-シリコンウエハ)には、例えばLSTD, FPD, COPとして検出される空孔起因のボイド欠陥等が存在している。このような結晶欠陥は最終製品の品質に悪影響を及ぼすため、それを除去するためのものとして、水素雰囲気高温熱処理(水素熱処理または水素アニールとも呼ばれている)等の熱処理が施される場合がある。実際に、水素処理を施したCZ-シリコンウエハは、LSTD等として検出される空孔起因のボイド欠陥が消失し、優れた酸化膜耐圧特性を示すことが知られている(特公平3-80338号公報)。

【0003】

しかしながら、水素熱処理の効果はウエハの極表面近傍のみに限られるという問題があるので、欠陥サイズが小さいほど水素熱処理による欠陥の消滅効果が大きいということに着目し、結晶育成中の欠陥発生温度帯の冷却速度を速くすることで欠陥サイズを微細化させ、これに水素熱処理を施すことで、それまでよりも深部に至るまで当該水素熱処理の効果を及ぼさせる方法が提案されている（特開平10-208987号公報）。

【0004】

加えて、この方法で結晶直径増大に対応できるようにするために、欠陥の源と考えられる点欠陥（空孔）濃度を支配するV/G（V：引上速度、G：融点近傍の結晶軸方向温度勾配）を最適化することで良質なウエハを実現する方法についても提案されている（特願平10-260666号）。

【0005】

ところが最近、欠陥サイズ縮小化に関する別のアプローチとして、CZ-シリコン単結晶育成時に窒素を添加することにより欠陥のサイズが小さくなり、アニールに適したウエハの製造が可能であるということが報告されている（特開平10-98047号公報）。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記の窒素を添加（窒素をドープ）することにより欠陥サイズを縮小化する方法では、水素熱処理ウエハ等の非酸化性熱処理ウエハにおいて重要な特性である深さ方向の効果や冷却速度との関係について明らかではなく、製品化に向くのか否かが不明であった。

【0007】

また、窒素を添加すると、確かに欠陥サイズが減少して高温アニールの効果を出しやすくさせることができるが、その一方で欠陥密度は増加してしまうため、不十分な高温アニール条件では逆にウエハ品質の劣化を招く恐れがあるという問題もある。

【0008】

更に、融液から結晶中に窒素を添加した場合には、偏析現象によって結晶の長さ方向で窒素濃度が変化してしまうため、その影響による欠陥の不均一分布を招くというような問題もある。

【0009】

本発明は以上のような課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、窒素をドーピングしてシリコンウエハを製造する方法において、半導体デバイス用として十分な特性を備えたシリコンウエハを製造することができる方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記のような問題点に鑑み、詳細に成長条件について検討をした結果、先端の半導体デバイス用として十分な特性を備えたシリコンウエハの製造条件を見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

即ち本発明者らは、前述の特開平10-98047号公報においては「窒素濃度を少なくとも 1×10^{14} atoms/cm³」とあるが、その根拠についてはなんら情報の開示がないことから、融液から結晶中に窒素を添加した場合、窒素濃度は、偏析現象により結晶の長さ方向で変化するためその影響による欠陥の不均一分布の影響を考慮する必要があり、窒素の添加量の影響についても甚大なる注意を払うことが重要であると考え、また同時に、不十分な高温アニール条件によるウエハ品質の劣化を防止するために、窒素濃度を含めた結晶の育成条件および熱処理条件の最適化を行った。

【0012】

その結果、酸化膜耐圧良品率によって評価をした場合には、表面では十分に水素熱処理の効果が表れており、しかもその効果は窒素ドーピング量とは無関係であったが、ある程度の深さの部分について評価をした場合には、酸化膜耐圧良品率は窒素濃度に対して依存性があり、窒素ドーピング量には上限と下限が存在し、半導体デバイス用製品として使用する場合には窒素濃度が所定の範囲内になければならないということが明らかになり、この知見に基づいて本発明を完成する

に至ったのである。

【0013】

また、本発明においては、定電流T D D B (Time Dependent Di-electric Breakdown) が正常を示す範囲をも考慮して最適化を行った。

【0014】

より具体的には、本発明では以下のような方法及び非酸化性熱処理用シリコンウエハを提供する。

【0015】

(1) 窒素濃度が 5×10^{13} atoms/cm³から 1×10^{15} atoms/cm³の範囲内、好ましくは 5×10^{13} atoms/cm³から 8×10^{14} atoms/cm³の範囲内、更に好ましくは 5×10^{13} atoms/cm³から 4×10^{14} atoms/cm³の範囲内、更に好ましくは 1×10^{14} atoms/cm³から 4×10^{14} atoms/cm³の範囲内にある非酸化性熱処理用シリコンウエハ。

【0016】

即ち、酸化膜耐圧だけを考慮した場合には、良品の範囲としては窒素濃度が 5×10^{13} atoms/cm³から 1×10^{15} atoms/cm³の範囲内（酸化膜耐圧良品率90%以上の範囲内）、好ましくは窒素濃度が 1×10^{14} atoms/cm³から 8×10^{14} atoms/cm³の範囲内（酸化膜耐圧良品率95%以上の範囲内）が相当であり、これに加えて定電流T D D B を考慮した場合には 4×10^{14} atoms/cm³以下であるということが必要になる。従って、結局、良品の範囲は、 5×10^{13} atoms/cm³から 1×10^{15} atoms/cm³の範囲、 5×10^{13} atoms/cm³から 8×10^{14} atoms/cm³の範囲、 5×10^{13} atoms/cm³から 4×10^{14} atoms/cm³の範囲、 1×10^{14} atoms/cm³から 4×10^{14} atoms/cm³の範囲、というように、4段階に分けられることとなり、これらは製造しようとする製品に応じて適宜選択される。

【0017】

なお、熱処理用シリコンウエハの種類としては、水素雰囲気下で熱処理に供される水素熱処理用シリコンウエハ、アルゴン雰囲気下で熱処理に供されるアルゴン熱処理用シリコンウエハ、または水素やアルゴンの混合ガスの雰囲気下で熱処

理に供される混合ガス熱処理用シリコンウエハなどがあるが、ウエハ表層の結晶欠陥を低減するための非酸化性加熱処理（無酸素状態でのアニール処理）の全てが本発明の範囲に含まれる。

【0018】

(2) チョクラルスキー法によりシリコン単結晶を引上げてシリコンインゴットを製造する方法において、窒素をドーピングして、窒素濃度が 5×10^{13} atoms/ cm^3 から 4×10^{14} atoms/ cm^3 となる部分を形成する条件でシリコン単結晶を引上げてシリコンインゴットを製造する方法。特に、チョクラルスキー法によりシリコン単結晶を引上げてシリコンインゴットを製造する方法において、窒素をドーピングして、窒素濃度が 1×10^{14} atoms/ cm^3 から 4×10^{14} atoms/ cm^3 となる部分を形成する条件でシリコン単結晶を引上げてシリコンインゴットを製造する方法。

【0019】

本発明の一つの実施形態としては、上記のような熱処理用シリコンウエハはチョクラルスキー法（CZ法）で製造する。この場合においては、チョクラルスキー法により、その一部分或いは全体の窒素濃度が $5 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{15}$ atoms/ cm^3 となるように窒素をドーピングしてシリコン単結晶を引上げ、シリコンインゴットを製造し、当該シリコンインゴットから窒素濃度が $5 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{15}$ atoms/ cm^3 の部分、好ましくは $1 \times 10^{14} \sim 8 \times 10^{14}$ atoms/ cm^3 の範囲にある部分を切り出し、非酸化性熱処理用シリコンウエハ、特に水素熱処理用シリコンウエハとする。なお、CZ法を使用する場合には、融液に磁場をかける方式（MCZ法）も採用することができる。

【0020】

また、窒素のドーピングのための方法は、結晶成長の際に炉内に通されるアルゴンガス中に窒素を混入させる方法や、窒化ケイ素を原料融液中に溶解させて引上げ单結晶中に窒素原子を導入する方法など、現在公知の全ての方法及び将来発見されるであろうあらゆる方法を使用することができる。

【0021】

【実験例】

実験例として、本発明者らは、種々の条件で育成したCZ-シリコン単結晶からシリコンウエハを切り出し、鏡面研磨加工を施した後に水素アニールを施し、ウエハ深さ方向の欠陥消滅効果について調査をした。

【0022】

結晶はドーパントとしてボロンを添加した直径200mm、P型、結晶方位<100>で、欠陥挙動を左右する因子のV/G1およびV×G2をそれぞれ0.13～0.4mm²/min°C、0.5～10°C/minの範囲で育成した（V：引上速度、G1：固液界面近傍の温度勾配、G2：欠陥形成温度帯の温度勾配）。

【0023】

窒素濃度が 4.9×10^{13} ～ 1.24×10^{15} atoms/cm³となるように窒素を添加し（窒素の添加は、窒素ガスをCZ炉内に導入することにより行った）、比較として窒素添加なしの結晶も用意した。水素アニール条件は、一般的な1200°C×1時間の処理とし、水素処理直後の状態と水素処理後表層3μmを除去した状態とで酸化膜耐圧特性を調べた。

【0024】

〔酸化膜耐圧〕

酸化膜耐圧はウエハ上にMOS構造を形成し、そこに電圧を印加して測定するものである。そして、3μm研磨後の酸化膜耐圧を測定する場合には、ウエハ表面を3μmほど研磨した後に、そこにMOS構造を形成して電圧を印加して測定をする。

【0025】

測定に際して、この実験例で採用した測定方法では、ゲート電極として10mm²のポリシリコン電極を採用し、ステップ電圧印加法で電圧を印加した。また、酸化膜厚は25nmである。更に、測定温度は室温（25°C）であり、耐圧判定電流は10μAである。

【0026】

その結果、図1に示されるように、水素処理直後の酸化膜耐圧良品率は、窒素濃度や育成条件に依らず殆ど100%となった。

【0027】

しかしながら、水素処理後、表層 $3\text{ }\mu\text{m}$ を除去してから酸化膜耐圧の検査を行ってみると、図2に示されるように、 $6 \times 10^{14}\text{atoms/cm}^3$ までは窒素濃度の増加とともに良品率が増加していくが、それ以上になると良品率は却って低下してしまうということが判った。

【0028】

ここで、デバイスの高集積化に伴って重要度を増しているウエハ表層(デバイス活性層)の完全性を考慮すれば、表層から $3\text{ }\mu\text{m}$ の深さでの酸化膜耐圧良品率は少なくとも90%は維持する必要がある。

【0029】

そして、図2より、酸化膜耐圧良品率を90%以上にするためには、窒素濃度が $5 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{15}\text{atoms/cm}^3$ の範囲内にある必要があるということが判り、製品として更に好ましいとされる酸化膜耐圧良品率95%以上を達成するためには $1 \times 10^{14} \sim 8 \times 10^{14}\text{atoms/cm}^3$ の範囲に窒素濃度を設定する必要があることが判る。

【0030】

図3は、CZ法により引上げた場合の引上げ単結晶中の窒素濃度の変化を示した図である。この図3において、横軸は、単結晶インゴットの材料であるポリシリコン素材の投入量全体を1とした場合の固化率を示し、縦軸は窒素濃度を示す。図中、(a)は初期濃度が 2×10^{-4} の場合の曲線を、(b)は初期濃度が 1×10^{-4} の場合の曲線を、(c)は初期濃度が 5×10^{-3} の場合の曲線を示している。

【0031】

この図3より明らかなように、窒素の偏析現象に伴い、引上げられたシリコンインゴットのテール側のほう(グラフの上に、対応するシリコンインゴットの形状を示してある)が窒素濃度が高くなっている。

【0032】

[定電流T D D B (Time Dependent Di-electric Breakdown)]

定電流T D D Bは、電流を一定になるように、所定時間経過後の酸化膜の破壊

を素子に加わった電圧変化で見るものである。測定に際しては、酸化膜耐圧の検査と同様に、MOS構造を形成する。

【0033】

測定に際して、この実験例で採用した測定方法では、電極として 1 mm^2 のポリシリコン電極を採用した。また、酸化膜厚は 25 nm である。更に、測定温度は 125°C であり、印加電流密度は 50 mA/cm^2 である。

【0034】

定電流TDDBを測定した場合において、正常な素子は、100秒を超えたあたりで瞬間的な破壊が生じるが、異常な素子の場合には、100秒経過前から徐々に破壊が進むこととなる。

【0035】

この実験例においては、各ウエハにおいて、研磨しない状態の定電流TDDBと $3 \mu\text{m}$ 研磨後の定電流TDDBを測定した。

【0036】

その結果、以下の表に示されるようなデータが得られた。

【0037】

【表1】

As HG評価結果一覧

評価項目 N2濃度 (a/cc)	TDDB異常率 %
0	0
0	0
0	0
0	0
5.00E+13	0
5.10E+13	0
6.30E+13	0
1.13E+14	0
1.41E+14	0
1.51E+14	0
1.64E+14	0
4.97E+14	21.6
5.82E+14	7.35
6.48E+14	29.7
1.26E+15	5.41
1.37E+15	8.82

【0038】

【表2】

HG評価結果

評価項目 N ₂ 濃度 (a/cc)	TDDDB異常率 %
0	0
0	0
0	0
0	0
5.00E+13	0
5.10E+13	0
6.30E+13	0
1.13E+14	0
1.41E+14	0
1.51E+14	0
1.64E+14	0
4.97E+14	18.9
6.48E+14	8.11
8.61E+14	13.5
1.12E+15	10.8
1.26E+15	8.11

【0039】

ここで、表1は研磨しない状態における窒素濃度と定電流T D D B 異常率の関係を、表2は3 μm研磨後における窒素濃度と定電流T D D B 異常率の関係を示している。これらの表に示されるように、定電流T D D B が正常値を示すのは、窒素濃度が 4×10^{14} atoms/ cm^3 以下の場合である。従って、上記の酸化膜耐圧の条件にこの要件を加えることにより、窒素がドープされた結晶最適条件というのは、窒素濃度が 5×10^{13} atoms/ cm^3 から 4×10^{14} atoms/ cm^3 の範囲内にある熱処理用シリコンウエハであって、特に、窒素濃度が 1×10^{14} atoms/ cm^3 から 4×10^{14} atoms/ cm^3 の範囲内にある熱処理用シリコンウエハで

あるということになる。

【0040】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、窒素がドーピングされたシリコンウエハにおいて、製品として優れたウエハ特性を示すものを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

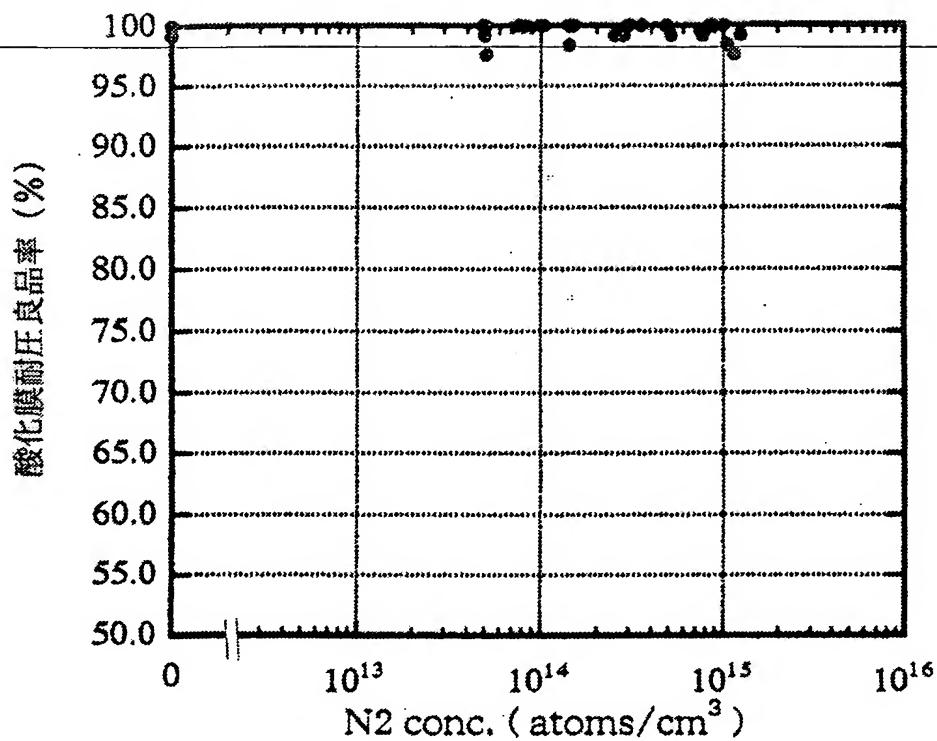
【図1】 添加窒素濃度と水素アニール後の酸化膜耐圧良品率との関係を表すグラフを示す図である。

【図2】 添加窒素濃度と水素アニール後表層 $3 \mu m$ を研磨除去した時の酸化膜耐圧良品率との関係を表すグラフを示す図である。

【図3】 CZ法により引上げた場合の引上げ单結晶中の窒素濃度の変化を示した図である。

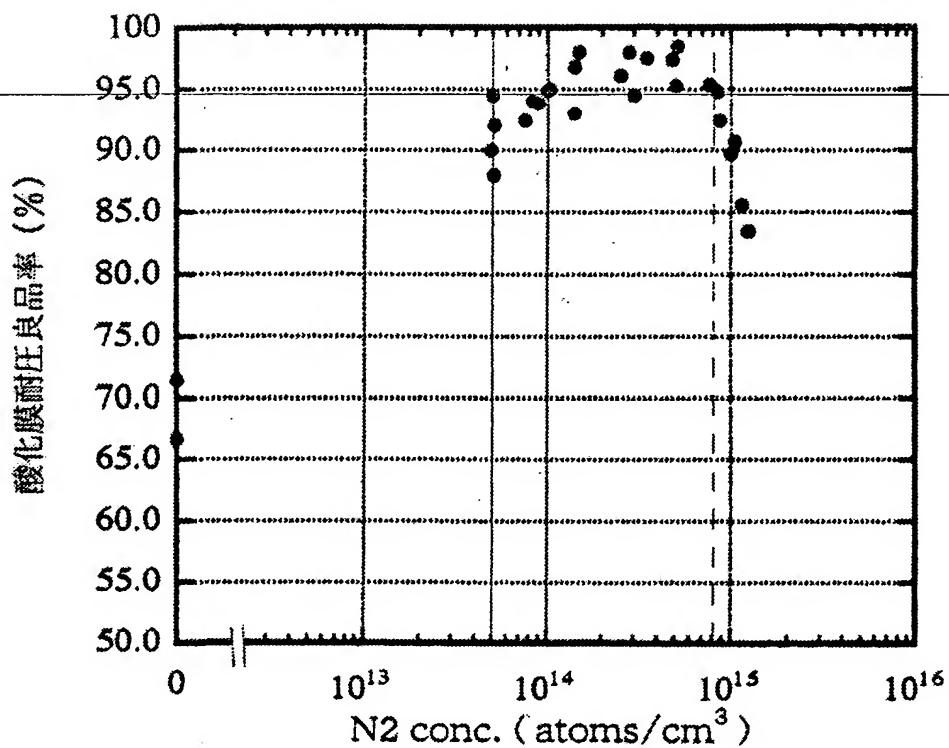
【書類名】 図面

【図1】



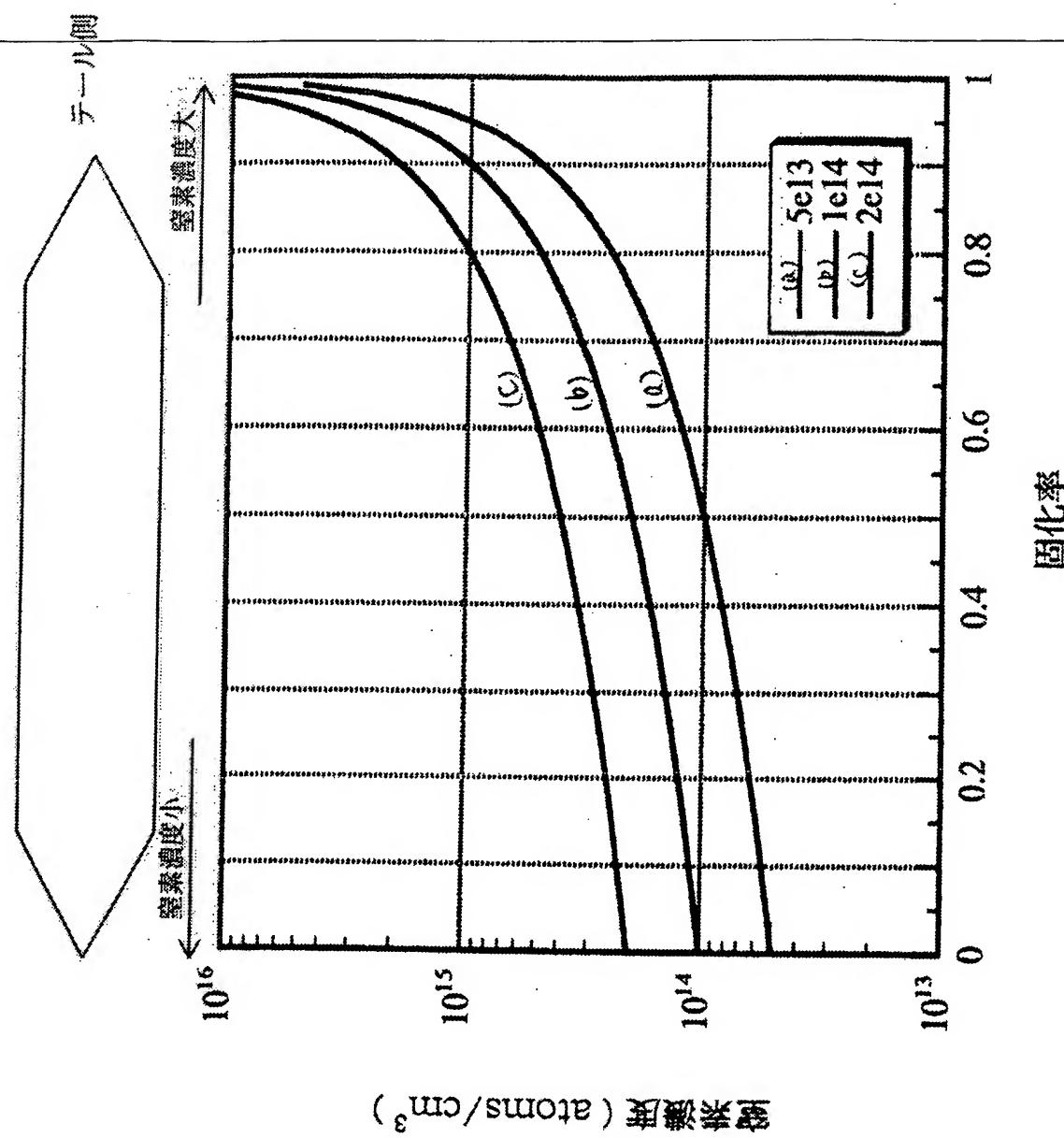
添加窒素濃度と水素アニール後の酸化膜耐圧良品率との関係

【図2】



添加窒素濃度と水素アニール後表層3μmを研磨
除去した時の酸化膜耐圧良品率との関係

【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 窒素をドーピングしつつ、半導体デバイス用として十分な特性を備えたシリコンウエハを製造することができる方法を提供する。

【解決手段】 チョクラルスキー法によりシリコン単結晶を引上げてシリコンインゴットを製造する方法において、窒素をドーピングして、窒素濃度が 5×10^{13} atoms/cm³から 1×10^{15} atoms/cm³となる部分を形成する条件でシリコン単結晶を引上げてシリコンインゴットを製造し、ここから窒素濃度が 5×10^{13} atoms/cm³から 1×10^{15} atoms/cm³の範囲内にある非酸化性熱処理用シリコンウエハを切り出す。

出願人履歴情報

識別番号 [000184713]

1. 変更年月日 1993年 4月20日

[変更理由] 名称変更

住 所 神奈川県平塚市四之宮2612番地
氏 名 コマツ電子金属株式会社

THIS PAGE BLANK (2876)